農薬の分子構造別の塩素分解性に関する研究

新井 崇子* 鎌田 素之*** 島崎 大**
浅見 真理** 相澤 貴子****

Degradation of Pesticides by Chlorination According to Their Basic Structures

Takako ARAI*, Motoyuki KAMATA***, Dai SIMAZAKI**,
Mari ASAMI** and Takako AIZAWA****

* (Formerly) Department of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health, Minami 2-3-6, Wako, Saitama 351-0197, Japan
(Currently) Metocean Environment Inc., Komazawa 3-15-1, Setagaya-ku, Tokyo 154-8585, Japan

** Department of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health, Minami 2-3-6, Wako, Saitama 351-0197, Japan

*** Department of Civil and Environmental Engineering, Kanto Gakuin University, Mutsurahigashi 1-50-1, Kanazawa-ku, Yokohama, Kanagawa 236-8501, Japan

**** Yokohama City Waterworks Bureau, Minatomachi 1-1, Naka-ku, Yokohama, Kanagawa 231-0017, Japan

Abstract

One hundred and one pesticides listed as “Complementary Items for Setting the Targets for Water Quality Management in Japan” were divided into 16 groups on the basis of their structures. The degradation of 96 pesticides and 5 oxidation by-products in chlorination was studied to determine the potential of the purification process. Pesticides containing sulfur (S) were easily degraded; for 38 pesticides out of 46 examined pesticides, only 50 % or less of their original concentration remained after 4 hours. On the other hand, pesticides without S were hardly degraded; for 45 pesticides out of 50 examined pesticides, more than 50 % of their original concentration remained even after 24 hours. Thus, the potential for degradation of the pesticides by chlorination can be approximated by the presence or absence of S in their chemical formulae. Oxons (P=O), which are oxidation by-products of organophosphate pesticides containing P=S, were hardly degraded. Therefore, oxons may remain in chlorinated water for a long time.

Key Words: pesticide, chlorination, oxidation by-product, oxon, drinking water

1. はじめに

環境中で使用される可能性のある農薬は、農薬取締法に登録された約 550 種類であり、出荷量は約 30 万トンに及ぶ。水道においては、水源域で用いられた農薬が、浄水からもしばしば検出されている。

新しい「水質基準に関する省令（厚生労働省令第 101 号）」（平成 15 年 5 月 30 日公布，平成 16 年 4 月 1 日施行）の中で、農薬については、効率的な監視を行うため、約 550 種類を基本として、以下のように選定された。①国内推定出荷量と ADI（許容一日摂取量）の比、②国内推定出荷量、③その他過去の経緯等及び測定方法から、水道原水で検出されるおそれのあるものとして、101 種類がリストアップされ、水質管理目標設定項目と定められた。そして、下記の式で与えられる、検出指標値が 1 を超えないこととする総農薬方

式により、浄水に対する水質管理を行うこととなった¹⁻³⁾。

$$DI = \sum (DVi \div GVi)$$

(DI: 検出指標値, DVi: 農薬 i の検出値, GVi: 農薬 i の目標値)

測定を行う農薬については、各水道事業者が検出状況、使用量等、その地域の状況を勘案し、101 種類から選定することとなった。この選定手法の一つの考え方として、出荷量、ADI, Log Kow（オクタノール/水分配係数）、生分解性の情報を 1～5 のスコアとし、その合計値から選定する監視農薬プライオリティーリストが検討されている⁴⁾。監視農薬プライオリティーリストを参考に測定すべき農薬を選定する場合、原水ではリストの上位順から測定することになるが、浄水では消毒効果維持のために給水栓水で遊離残留塩素を 0.1mg・l⁻¹ 以上保持するように定められているため⁵⁾、浄

* (元) 国立保健医療科学院水道工学部 〒351-0197 埼玉県和光市南 2-3-6 (現所属) 国土環境株式会社 〒154-8585 東京都世田谷区駒沢 3-15-1

** 国立保健医療科学院水道工学部 〒351-0197 埼玉県和光市南 2-3-6

*** 関東学院大学工学部社会環境システム学科 〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1

**** 横浜市水道局 〒231-0017 神奈川県横浜市中区港町 1-1

水処理過程で塩素処理を行うことにより注入した塩素が農薬を分解し、それに伴い副生成物が生成する可能性があることを想定して、監視農薬プライオリティリストを作成する必要がある。これまでに農薬の塩素分解性についての研究が行われてきたが⁶⁻⁹⁾、実験条件が異なり、農薬原体の分解性の比較に利用できる研究は少ない。また、農薬の分子構造から塩素との反応性が予測できれば有用であるが、そのような視点からの解析は限られている。

そこで、著者ら及び水道事業体等の複数の試験研究機関において、農薬 101 種類を対象に、初期農薬濃度、塩素濃度、反応時間をほぼ一定にした条件下で塩素分解実験を行った。その残存率を基に、監視農薬プライオリティリストと同様に 5 段階に分類した。次に、官能基等の分子構造別に農薬を分類し、それぞれの農薬群が塩素により分解されやすいか否かを示し、分解されやすい場合は、どの部位が分解されやすいのか考察した。さらに、硫黄(S)を含む構造別にも分類し、塩素分解性の傾向を考察した。また、有機リン系農薬の酸化物である、オキシソンの塩素分解性も農薬残存率により 5 段階に分類するとともに、オキシソンの毒性に関する知見を示した。

2. 実験方法

2.1 塩素処理実験

浄水場における実際の塩素処理に近い条件で評価するため、処理に要する時間と塩素濃度を考慮に入れ、4 時間後の塩素濃度が概ね $1.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ になるように実験を行った。それぞれの実験条件において農薬の初期濃度は $200\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ である。実際には、Table 1 に示す混合農薬数及び塩素濃度で実験を行った。以下に示した条件では、当院で使用した試薬、分析機器の製造元を記したが、その他の試験研究機関で行った場合はこれに準拠した。

2.1.1 試薬

(1) 1mM リン酸緩衝液：リン酸二水素ナトリウム・二水和物（和光純薬製） 2.96g 、リン酸水素二ナトリウム・十二水和物（和光純薬製） 29.0g を精製水（日本ミリポア製、超純水装置 Milli-Q Gradient）1l に定容し、 100mM リン酸緩衝液を作製した。これを 100 倍希釈し、 $1\text{w/v}(\%)$ 水酸化ナトリウム（和光純薬製）溶液を用い pH7 に調製した。(2) $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 次亜塩素酸ナトリウム溶液：次亜塩素酸ナトリウム溶液（関東化学製）の塩素濃度を使用毎に残留塩素電流滴定器（磯村豊水機工業製、AT-II 型）で測定し、精製水で希釈し $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ に調製した。(3) $5\text{w/v}(\%)$ 亜硫酸ナトリウム溶液：亜硫酸ナトリウム（関東化学製） 5g を精製水 100ml に定容した。(4) $1000\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 農薬標準液：農薬標準品 10mg をメタノール（和光純薬製）、アセトニトリル（和光純薬製）または精製水 10ml に定容した。

2.1.2 実験手順

(1) 密閉可能な 10ml ガラス製容器（ガラスに吸着しやすいジクワットはポリプロピレン製容器）に 1mM リン酸緩衝液を $1\sim 9\text{ml}$ 注入し、 $1000\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 農薬標準液を $2\mu\text{l}$ 添加した（農薬初期濃度 $200\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ）。(2) 浄水場における実際の塩素処理に近くするため、あらか

じめ 4 時間後の残留塩素濃度が概ね $1.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ になるような初期添加濃度を求め、 $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 次亜塩素酸ナトリウム溶液を $1\sim 9\text{ml}$ 添加した。 1mM リン酸緩衝液、 $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 次亜塩素酸ナトリウム溶液の量は条件により適宜変更し、合計 10ml にした。残留農薬測定用、残留塩素測定用としてサンプルはそれぞれ数本用意した。(3) 容器を密閉後、十分に攪拌させ、暗所、 $20\pm 1^\circ\text{C}$ の条件で一定時間（15 分、4 時間、24 時間）静置した。標準的な浄水場として、前塩素注入→凝集沈殿→砂ろ過→後塩素注入という浄水処理過程を想定し、塩素注入直後の 15 分、浄水場出口までを 4 時間、塩素注入より給水栓に到達するまでを 24 時間として、反応時間を設定した。(4) 一定時間経過後、数本用意したサンプルのうち 1 本ずつ取り出し、残留農薬測定用サンプルは $5\text{w/v}(\%)$ 亜硫酸ナトリウム溶液の添加により残留塩素を消去した。農薬の残留濃度は主に、酸アミド系、トリアジン系、アニリド系、ジニトロアニリン系、ジフェニルエーテル系、ピリジン系、有機塩素系農薬は GC/MS（Agilent 製、GC：G1098A、MS：5973MSD）、ウレア系、スルホニルウレア系農薬は LC/MS（Agilent 製、HPLC：Agilent1100、MS：1100LC/MSD SL）、カーバメート系、チオカーバメート系、有機リン系、フェノキシ系農薬は GC/MS、LC/MS の両方を用いて測定した。残留塩素測定用サンプルはラピッド DPD 試薬（関東化学製） $100\text{mg} \cdot 10\text{ml}^{-1}$ を溶解させ、発色後に分光光度計（日立ハイテクノロジーズ製、U-2800）で残留塩素濃度を測定した。

2.2 対象農薬

101 種類の農薬のうち、後に示す 5 種類を除いた 96 種類（うち 3 種類は参考値）、及び P=S 型有機リン系農薬の酸化物であるオキシソン（P=O 型）5 種類について検討を行った。101 種類のうち、イプロジオン、オキシシン銅及びプロシモンについては、実験データが十分でなかったため、同様の条件で行われた文献値を参考値とすることとした。101 種類のうち対象外とした 5 種類は、浄水における検出例がない、もしくは

Table 1 Experimental conditions for different data groups

Number	The Concentration of Chlorine (mg/L)		Number of Pesticide Mixtures	Number	The Concentration of Chlorine (mg/L)		Number of Pesticide Mixtures
	0	4hr			0	4hr	
(1) [☆]	3.9	<0.1	93	(14)	2.3	0.9	8
(2)	5.0	0.4	11	(15)	1.7	1.0	15
(3)	1.9	0.5	14	(16)	2.3	1.0	17
(4)	2.9	0.5	7	(17)	2.3	1.1	11
(5)	3.84	0.5	43	(18)	2.7	1.1	4
(6)	5.0	0.5	24	(19)	1.5	1.3	6
(7)	2.1	0.65	6	(20)	2.3	1.3	5
(8)	2.8	0.68	22	(21)	7.8	1.3	93
(9)	1.0	0.7	16	(22)	2.6	1.45	14
(10)	1.0	0.75	1	(23) [☆]	20	5.2	34
(11)	1.4	0.76	6	(24) [☆]	40	26.8	77
(12)	0.9~2.4	0.7~0.8	1	(25)	1.0	-	1
(13)	1.8	0.9	3	(26) [☆]	0.1	-	135

(25) is obtained from reference 7) and (26) from reference 6).

The initial concentration of pesticides is $200\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.

☆The concentration of chlorine in 4 hours is beyond the appropriate range.

測定が困難であった 1,3-ジクロロプロペン, CNP-アミノ体, ダラポン, イミノクタジン酢酸塩, ポリカーバメートであった。

2.3 塩素分解性の分類方法

2.1.2 に記述した理由で, 塩素注入より 15 分, 4 時間, 24 時間後に残留農薬濃度を測定したこと, 従来の監視農薬プライオリティーリストにおいて各項目が 5 段階に分けられていることを踏まえ, 農薬の塩素分解性を以下のように 5 段階に分類した。農薬の残存率が, 15 分で 50% 以下となる農薬を A, 4 時間で 50% 以下となる農薬を B, 24 時間で 50% 以下となる農薬を C, 24 時間で 50% を超え 90% 以下残存となる農薬を D, 24 時間で 90% を超え残存となる農薬を E と分類した。A が最も塩素により分解されやすく, 順に E に近づくにつれて塩素により分解されにくいことを表す。

3. 結果と考察

3.1 分子構造別の塩素分解性

代表的な官能基又は基本構造を中心とする分子構造別に農薬を分類し¹⁰⁾, それぞれの農薬における 15 分後, 4 時間後, 24 時間後の残存率及び塩素分解性(A~E)を Table 2 に示す。

3.1.1 ウレア系農薬

ウレア系農薬は尿素(H_2NCONH_2)に環状構造の基やアルキル基などの置換体が結合した構造を持つ薬剤である。除草剤として使用され, 雑草の光合成阻害を主な作用とするものが多い¹¹⁾。ウレア系農薬 5 種類は全て分解されにくかった(D,E)。これを個別に見ると, ベンシクロン, シデュロンは 24 時間後もほぼ 100% 残存していたが(E), メチルダイムロン, ジウロン, ダイムロンは 24 時間後に約 63~85% とやや分解していた(D)。

Mascolo ら¹²⁾によると, 101 種類の農薬以外のウレア系農薬であるイソプロツロンは, 農薬 $40\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 塩素 $160\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の条件下で, 塩素の加水分解や酸化作用により, 側鎖の一部が-OH に置換され, ベンゼン環は最終的に開環すると報告している。しかし, ウレア構造は形を保っていると報告しており, 本研究においてもウレア構造は残存していたと推測される。

3.1.2 スルホニルウレア系農薬

スルホニルウレア系農薬は尿素にスルホニル基(SO_2)が結合し, それに環状の置換体が結合した構造を持つ薬剤で, 除草剤として使用される¹¹⁾。スルホニルウレア系農薬 3 種類は塩素により比較的分解されやすかった(A,B)。3.1.1 で示したように, ウレア系農薬は全て分解されにくかったが, ウレア系農薬とスルホニルウレア系農薬の相違点は, SO_2 を有するか否かである。したがって, スルホニルウレア系の SO_2 の部分が分解に関与していたと考えられる。スルホニルウレア系以外で SO_2 を有していた, アシュラムも A に分類された。ただし, SO_2 を複素環中に有するプロベナゾール, ペンタゾンはそれぞれ C,D に分類されたため, 分解性は SO_2 が結合する位置によって異なると推測される。

3.1.3 カーバメート系農薬

カーバメート系農薬は-HN-COO-の構造を持つ薬剤である。除草剤としては根や茎葉から吸収され, 植物

体内全体を移行して作用し, 殺虫剤としては害虫などの神経機能を阻害する¹¹⁾。カーバメート系農薬は 11 種類のうち 5 種類が分解されやすかった(A,B)。チオホスホリル基($\text{P}=\text{S}$), チオメチル基($-\text{SCH}_3$)等を含むチオアルキル基($-\text{SR}$), ジチオラン環(五員環の 1,3-位置換基に S を有する)等, 一連の含イオウ農薬は分解されやすいことが既に報告されている^{6,9)}。5 種類のうち 4 種類は-S-の構造を有していた。Miles ら¹³⁾によると, カーバメート系農薬であるメソミルは, 加水分解と塩素化反応により, メソミルスルホキシドや N-クロロメソミル等を経てメタンスルホン酸に分解されると報告しており, その他の分解生成物は酢酸, ジクロロメチルアミン等であることを示した。

ベノミルは, 水中では加水分解物である MBC(methyl benzimidazol-2-yl-carbamate)として存在していると考えられ, 本研究の塩素分解実験においても MBC を測定した結果, 非常に分解されやすかった(A)。MBC は-S-の構造を有していないが, 電子過剰のベンゾイミダゾール¹⁴⁾の構造を有しているため, これが塩素と反応したと推測される。

例外的に, チオファネートメチルは $\text{C}=\text{S}$ 構造を有していたが, 分解されにくかった(E)。

3.1.4 チオカーバメート系農薬

ジチオカーバメート系を含むチオカーバメート系農薬は-HN-COS-, -HN-CSS-等の構造を持つ薬剤である¹¹⁾。チオカーバメート系農薬は 6 種類とも極めて分解されやすかった(A)。特にピリブチカルブ, モリネート, ジメビペレート, エスプロカルブは 15 分で 10% 以下に減少していた。ジチオカーバメート系農薬は-S-や $\text{C}=\text{S}$ の構造を有しているため, 分解されたものと考えられる。高橋ら¹⁵⁾はチオカーバメート系農薬であるチオベンカルブと塩素の反応は, 主として酸化反応であり, その他に塩素付加, 塩素置換反応などであるとし, 塩素によりチオベンカルブはクロロトルエンまたは塩化クロロベンジルを経て, クロロベンジルアルコール, クロロベンジルアルデヒド, クロロ安息香酸の順に分解すると報告している。また Magara ら¹⁶⁾は, チオベンカルブのようにベンゼン環を持つ農薬は, 塩素により塩素化芳香族化合物を生成すると報告している。

3.1.5 酸アミド系農薬

酸アミド系農薬は-HNCO-構造に置換基が結合した構造を持つ薬剤である。除草剤として使用され, 光合成阻害作用による脂質の合成阻害, あるいは生体内酵素のアルキル化などによる薬理作用を示す¹¹⁾。酸アミド系農薬 8 種類は全て分解されにくく(D,E), ナプロパミド以外は 24 時間後も 80% 以上残存していた。この結果より, 酸アミド構造は塩素により分解されにくいと推測される。

3.1.6 トリアジン系農薬

トリアジン系農薬はトリアジン環(それぞれ 3 個の炭素と窒素からなる環)を母核とした薬剤で, 1-位置換基に-Cl, -OCH₃, -SCH₃のいずれかの構造を有する。光合成を阻害することにより, 除草剤として使用される¹¹⁾。トリアジン系農薬は 4 種類のうち 2 種類が分解されやすかった(A)。分解されたシメトリン, ジメタメトリンはどちらもチオメチル基($-\text{SCH}_3$)の構造を有し

Table 2 101 pesticides and their degradation by chlorination

Group	Number*1	Pesticides	Category*2	Residual Pesticides*3			Using Data
				(Average, Minimum-Maximum, %)			for Residual
				15min	4hr	24hr	Pesticides*4
Urea	46	Methyldymron	D	94.4 (80.5 - 104)	92.1 (72.0 - 105)	85.7 (59.5 - 106)	(1) [☆] , (15), (24) [☆]
	68	Diuron (DCMU)	D	90.2 (76.5 - 104)	80.0 (76.5 - 83.5)	62.9 (52.0 - 73.9)	(10), (21)
	84	Dymron	D	88.6 (66.0 - 105)	82.1 (54.0 - 97.9)	82.7 (49.2 - 108)	(1) [☆] , (3), (4), (7) (11), (21), (23) [☆]
	33	Pencycuron	E	103 (83.4 - 117)	101 (80.7 - 115)	101 (81.4 - 114)	(1) [☆] , (21), (23) [☆]
	98	Siduron	E	97.8 (97.1 - 98.5)	97.7 (95.0 - 103)	95.2 (88.5 - 101)	(1) [☆] , (8), (21)
	Sulfonylurea	86	Bensulfuron -methyl	A	40.2 (21.0 - 67.8)	2.7 (1.6 - 3.5)	0.1 (0 - 0.2)
95		Flazasulfuron	A	39.6 (5.1 - 78.0)	11.5 (1.3 - 18.0)	5.2 (0 - 19.0)	(1) [☆] , (3), (8) (21)
94		Halosulfuron -methyl	B	65.8 (51.0 - 75.5)	14.8 (12.2 - 19.5)	4.1 (0.9 - 5.9)	(3), (8), (21)
Carbamate	36	Asulam	A	6.9 (1.3 - 12.1)	1.8 (0 - 4.9)	1.6 (0 - 4.4)	(1) [☆] , (3), (21)
	75	Benomyl	A	3.5 (0.9 - 7.7)	2.1 (0.1 - 5.9)	2.1 (0.1 - 6.1)	(1) [☆] , (11), (21)
	76	Benfuracarb	A	0 -	0 -	0 -	(6)
	74	Methomyl	B	68.2 (43.8 - 90.3)	1.4 (0 - 3.5)	0 (0 - 0)	(3), (8), (21)
	96	Thiodicarb	B	78.2 (77.5 - 78.8)	4.9 (3.8 - 6.0)	2.0 (0 - 4.0)	(3), (8)
	12	Fenobucarb (BPMC)	E	101 (93.7 - 109)	101 (96.9 - 107)	91.1 (82.3 - 99.0)	(5), (6), (9) (16), (21)
	18	Carbofuran	E	94.1 (92.0 - 96.5)	97.1 (91.0 - 110)	97.3 (92.7 - 100)	(1) [☆] , (5), (11) (21)
	38	Terbucarb (MBPMC)	E	93.8 (85.4 - 105)	102 (93.0 - 113)	94.7 (89.5 - 97.8)	(1) [☆] , (5), (21) (24) [☆] , (25)
	48	Carbaryl (NAC)	E	97.1 (90.2 - 104)	97.4 (88.9 - 106)	96.4 (79.7 - 104)	(1) [☆] , (3), (5) (8), (21)
	54	Isoproc carb (MIPC)	E	102 (96.7 - 108)	102 (98.1 - 104)	94.0 (80.0 - 100)	(1) [☆] , (9), (16) (21)
	55	Thiophanate -methyl	E	134 -	119 -	111 -	(7)
	Thiocarbamate	1	Thiram	A	31.6 (0 - 51.9)	27.6 (0 - 41.6)	15.0 (0 - 22.9)
3		Thiobencarb	A	28.1 (0 - 62.4)	4.2 (0 - 21.3)	1.7 (0 - 4.9)	(5), (6), (15) (16), (18), (23) [☆]
40		Pyributicarb	A	1.5 (0 - 7.5)	0.9 (0 - 5.6)	1.0 (0 - 4.4)	(1) [☆] , (15), (18) (20), (21), (23) [☆]
60		Molinate	A	5.9 (0 - 22.5)	3.1 (0 - 17.0)	1.1 (0 - 10.6)	(1) [☆] , (2), (5), (6) (9), (15), (17) (18), (21), (23) [☆]
78		Dimepiperate	A	2.6 (0 - 5.2)	1.2 (0 - 2.3)	1.2 (0 - 2.3)	(1) [☆] , (21)
83		Esprocarb	A	8.7 (0 - 41.8)	1.0 (0 - 3.1)	0.5 (0 - 2.8)	(1) [☆] , (4), (5) (22), (23) [☆] , (24) [☆]
93		Polycarbamate	-	- -	- -	- -	
Acide amide	32	Flutolanil	D	98.0 (91.9 - 102)	96.2 (89.3 - 106)	82.0 (39.7 - 98.5)	(5), (6), (9) (15), (20), (23) [☆]
	35	Mepronil	D	99.9 (90.5 - 105)	101 (74.8 - 119)	84.9 (46.4 - 105)	(1) [☆] , (5), (15) (20)
	39	Napropamide	D	96.1 (91.8 - 100)	82.2 (48.6 - 102)	63.4 (1.6 - 94.5)	(1) [☆] , (5), (15)
	53	Pretilachlor	D	94.9 (84.0 - 101)	98.0 (91.7 - 106)	89.4 (77.5 - 104)	(1) [☆] , (2), (5) (6), (9), (17)
	10	Propyzamide	E	102 (85.0 - 115)	99.2 (78.5 - 114)	98.2 (87.5 - 107)	(1) [☆] , (21), (24) [☆]
	47	Alachlor	E	95.6 (84.5 - 103)	97.2 (88.5 - 103)	92.1 (83.0 - 103)	(1) [☆] , (6), (16) (24) [☆]
58	Carpropamid	E	101 (95.9 - 105)	100 (93.9 - 104)	98.5 (91.8 - 103)	(1) [☆] , (7), (20) (21)	
59	Bromobutide	E	100 (92.0 - 107)	102 (75.3 - 115)	95.7 (75.3 - 106)	(1) [☆] , (2), (5) (9), (17)	

Group	Number*1	Pesticides	Category*2	Residual Pesticides*3			Using Data
				(Average, Minimum-Maximum, %)			for Residual
				15min	4hr	24hr	Pesticides*4
Triazine	77	Simetryn	A	3.2 (0 - 8.2)	2.7 (0 - 5.7)	2.5 (0 - 6.4)	(1) [☆] , (2), (5) (6), (9), (21) (22), (24) [☆]
	89	Dimethametryn	A	2.0 (0 - 5.2)	1.6 (0 - 3.8)	1.6 (0 - 4.5)	(1) [☆] , (17), (21) (23) [☆]
	2	Simazine (CAT)	E	107 (92.0 - 118)	109 (87.0 - 134)	105 (85.5 - 120)	(1) [☆] , (5), (21) (23) [☆] , (24) [☆]
	63	Atrazine	E	96.9 (88.1 - 103)	97.6 (82.5 - 105)	93.2 (82.0 - 103)	(1) [☆] , (5), (16) (24) [☆]
	6	Diazinon	A	2.7 (0 - 6.9)	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	(5), (6), (12) (15), (23) [☆]
	7	Fenitrothion (MEP)	A	16.7 (0 - 53.2)	5.2 (0 - 35.1)	0.4 (0 - 1.7)	(2), (5), (6) (12), (14), (22) (23) [☆]
	16	EPN	A	0.5 (0 - 1.8)	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	(5), (12), (16) (21)
	22	Isofenphos	A	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	(1) [☆] , (5), (21) (24) [☆]
	23	Chlorpyrifos	A	16.0 (0 - 45.5)	12.4 (0 - 37.2)	11.9 (0 - 35.6)	(1) [☆] , (21), (24) [☆]
	25	Pyridaphenthion	A	7.8 (0 - 31.1)	0.2 (0 - 0.9)	0 (0 - 0)	(1) [☆] , (5), (23) [☆] (24) [☆]
Organophosphorus (P=S)	31	Tolclofos -methyl	A	28.4 (8.0 - 64.8)	9.6 (0 - 28.9)	2.7 (0 - 8.0)	(1) [☆] , (5), (24) [☆]
	41	Butamifos	A	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	(1) [☆] , (21), (24) [☆]
	42	Bensulide (SAP)	A	8.4 (1.0 - 28.0)	1.4 (0 - 5.0)	1.1 (0 - 4.6)	(1) [☆] , (3), (8) (11), (21)
	57	Methidathion (DMTP)	A	5.0 (0 - 17.9)	2.2 (0 - 10.9)	2.0 (0 - 10.0)	(1) [☆] , (5), (16) (21), (23) [☆]
	62	Anilofos	A	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	(1), (12), (17) (21)
	66	Dimethoate	A	4.1 (0 - 12.2)	2.3 (0 - 7.0)	2.1 (0 - 6.4)	(1) [☆] , (14), (21)
	71	Fenthion (MPP)	A	0.3 (0 - 1.7)	0.3 (0 - 1.3)	0.3 (0 - 1.7)	(1) [☆] , (5), (6) (21), (23) [☆]
	73	Malathion	A	12.5 (0 - 42.7)	8.2 (0 - 33.6)	7.1 (0 - 28.5)	(1) [☆] , (6), (17) (21)
	79	Phenthoate (PAP)	A	8.4 (0 - 18.1)	4.0 (0 - 12.0)	3.7 (0 - 11.0)	(1) [☆] , (5), (16) (21)
	81	Ethylthiometon	A	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	(1) [☆] , (4), (17) (21)
	88	Piperophos	A	0.1 (0 - 0.5)	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	(1) [☆] , (5), (12) (16), (21)
	5	Isoxathion	B	51.0 (2.3 - 89.8)	1.5 (0 - 3.7)	0 (0 - 0)	(12), (14), (22)
	21	Acephate	A	0 -	0 -	0 -	(7)
	72	Glyphosate	A	0 -	0 -	0 -	(12)
	92	Fosetyl	C	70.0 -	72.0 -	0 -	(12)
Organophosphorus (P=O)	11	Dichlorvos (DDVP)	D	92.9 (84.0 - 100)	96.5 (89.6 - 100)	76.2 (49.9 - 96.0)	(5), (6), (14) (22)
	15	Iprobenfos (IBP)	D	95.9 (80.5 - 105)	78.3 (41.4 - 100)	53.7 (1.5 - 93.1)	(1) [☆] , (4), (5) (9), (16), (22)
	49	Edifenphos (EDDP)	D	102 (99.0 - 106)	91.4 (66.0 - 105)	78.6 (64.0 - 96.0)	(5), (6), (16) (22), (23) [☆]
	24	Trichlorfon (DEP)	E	96.5 -	94.5 -	91.5 -	(8)
Oxon	5'	Isoxathion oxon	D	75.3 -	54.9 -	54.6 -	(12)
	6'	Diazinon oxon	D	107 -	81.5 -	78.3 -	(12)
	16'	EPN oxon	D	101 -	87.5 -	85.2 -	(12)
	7'	Fenitrothion oxon (MEP oxon)	E	96.9 -	110 -	104 -	(12)
	-	Chlorpyrifos -methyl oxon	D	84.1 -	85.0 -	82.8 -	(12)

Group	Number*1	Pesticides	Category*2	Residual Pesticides*3			Using Data
				(Average, Minimum-Maximum, %)			for Residual
				15min	4hr	24hr	Pesticides*4
Anilide	34	Metalaxyl	E	102 (99.2 - 104)	103 (99.2 - 106)	92.3 (78.5 - 106)	(1) [☆] , (6)
	52	Mefenacet	E	99.8 (91.7 - 104)	99.0 (82.6 - 108)	91.7 (76.0 - 104)	(2), (5), (6) (8), (9), (17) (18), (23) [☆]
	43	Benfluralin	D	85.7 (68.5 - 108)	87.2 (60.0 - 105)	86.5 (70.0 - 100)	(1) [☆] , (21), (24) [☆]
	100	Trifluralin	D	96.5 (87.0 - 108)	83.4 (70.0 - 96.0)	87.1 (67.0 - 100)	(4), (9), (15) (16)
Dinitroaniline	44	Pendimethalin	E	98.4 (93.8 - 103)	105 (102 - 107)	94.8 (81.6 - 108)	(1) [☆] , (15)
	13	Chlornitrofen (CNP)	D	94.9 (93.7 - 96.0)	86.2 (78.3 - 94.0)	82.5 (71.0 - 94.0)	(14), (22)
	85	Bifenox	E	96.9 (93.3 - 99.3)	101 (97.0 - 104)	92.6 (87.0 - 95.8)	(5), (14), (15)
	14	CNP-amino	-	-	-	-	
Pyridine	37	Dithiopyr	D	95.2 (85.6 - 108)	94.6 (87.0 - 105)	87.5 (82.2 - 92.2)	(5), (21), (22)
	99	Pyriproxyfen	D	79.7 (71.0 - 88.4)	77.0 (50.0 - 104)	78.2 (61.5 - 94.8)	(1) [☆] , (24) [☆]
	20	Triclopyr	E	95.8 (90.8 - 100)	94.7 (80.6 - 100)	102 (90.3 - 113)	(3), (5), (13) (21)
	19	2,4-D	E	90.6 (79.5 - 96.0)	90.1 (73.5 - 99.0)	92.0 (71.0 - 107)	(2), (5), (13) (19)
Phenoxy	45	Mecoprop (MCP)	E	96.7 (86.1 - 103)	98.8 (86.5 - 107)	102 (85.2 - 112)	(1) [☆] , (3), (21)
	26	Iprodione*5	D	99.6 -	94.2 -	69.8 -	(25)
Organochlorine	30	Chloroneb	D	92.3 (86.9 - 97.7)	88.5 (85.2 - 91.7)	81.4 (70.0 - 92.7)	(1) [☆] , (21)
	51	Phthalide	D	94.8 (76.5 - 103)	88.9 (75.5 - 102)	89.4 (82.0 - 100)	(2), (4), (6) (15), (16)
	69	Endosulfan	D	91.2 (84.7 - 99.0)	92.0 (81.6 - 102)	86.7 (79.9 - 97.0)	(1), (16), (21)
	9	Chlorothalonil (TPN)	E	99.2 (90.5 - 111)	94.6 (90.8 - 104)	92.5 (77.3 - 112)	(1) [☆] , (6), (21) (22)
	27	Etridiazole	E	100 (79.0 - 124)	105 (97.0 - 109)	97.4 (88.5 - 115)	(1) [☆] , (21), (24) [☆]
	61	Procymidone*5	E	100 -	100 -	100 -	(26) [☆]
	65	Dichlobenil (DBN)	E	92.1 (73.6 - 104)	97.9 (88.0 - 107)	94.4 (85.8 - 102)	(1) [☆] , (5), (6) (9), (17)

Group	Number*1	Pesticides	Category*2	Residual Pesticides*3 (Average, Minimum-Maximum, %)			Using Data for Residual Pesticides*4
				15min	4hr	24hr	
Others	28	Oxine-copper*5	A	3.7 - (1.5 - 88.5)	0 - (0 - 46.0)	0 - (0 - 11.4)	(25)
	29	Captan	A	35.4 (1.5 - 88.5)	19.9 (0 - 46.0)	6.9 (0 - 11.4)	(5),(21),(22)
	56	Thenylchlor	A	37.7 (0 - 71.0)	16.3 (0 - 65.0)	0 (0 - 0)	(1) [☆] ,(8),(9) (23) [☆]
	67	Diquat	A	3.0 - (0 - 20.0)	0 - (0 - 2.3)	0 - (0 - 4.2)	(12)
	80	Buprofezin	A	10.7 (0 - 20.0)	0.9 (0 - 2.3)	1.4 (0 - 4.2)	(4),(15),(23) [☆]
	8	Isoprothiolane (IPT)	B	75.6 - (87.5 - 101)	17.6 - (68.5 - 90.0)	0 - (34.5 - 45.8)	(12)
	82	Probenazole	C	94.4 (87.5 - 101)	77.5 (68.5 - 90.0)	39.9 (34.5 - 45.8)	(6),(8),(15)
	17	Bentazone	D	95.4 (94.2 - 97.0)	90.3 (80.0 - 95.0)	76.2 (22.0 - 101)	(2),(3),(5) (13),(19),(21)
	70	Etofenprox	D	90.9 (75.7 - 106)	79.0 (62.0 - 96.0)	65.2 (50.3 - 80.0)	(17),(21)
	50	Pyroquilon	E	103 (94.9 - 114)	103 (96.5 - 112)	95.6 (89.7 - 102)	(1) [☆] ,(5),(6),(9) (15),(16),(21)
	87	Tricyclazole	E	95.5 (83.0 - 105)	96.8 (81.0 - 105)	92.6 (86.0 - 100)	(1) [☆] ,(3),(5),(11) (20),(21),(23) [☆]
	90	Azoxystrobin	E	101 (98.6 - 102)	99.8 (97.5 - 101)	104 (98.5 - 109)	(1) [☆] ,(8),(21)
	97	Propiconazole	E	96.5 (92.5 - 102)	94.8 (86.0 - 101)	99.3 (97.0 - 101)	(8),(17),(24) [☆]
	101	Cafenstrole	E	100 (97.5 - 105)	94.8 (90.0 - 97.5)	94.5 (84.0 - 104)	(8),(9),(23) [☆]
	4	1,3-Dichloropropene (D-D)	-	- - -	- - -	- - -	
	64	Dalapon	-	- - -	- - -	- - -	
	91	Iminoctadine -acetate	-	- - -	- - -	- - -	

*1 Number: The serial number of the pesticides within Complementary Items for Setting the Targets for Water Quality Management in Japan.

*2 Category: Category was divided as follows: A (residual ≤ 50% in 15min), B (residual ≤ 50% in 4hr), C (residual ≤ 50% in 24hr), D (50% < residual ≤ 90% in 24hr), E (90% < residual in 24hr), and A and B (decomposed by chlorine rapidly) are painted over with gray.

*3 Residual Pesticides: The upper column shows the average of residual pesticides in each time after adding chlorine. The lower column shows the minimum and maximum of residual pesticides in each time after adding chlorine.

*4 Using Data for Residual Pesticides: (1)~(26) refer to Table 1.

*5 Reference Value

ており、塩素の酸化作用により $-\text{SCH}_3$ は $-\text{SOCH}_3$ に変化したためと考えられる。Fairhead ら¹⁷⁾は、この反応はプロメトリンやテルブトリン等、 $-\text{SCH}_3$ の構造を有するトリアジン系農薬に共通であると報告している。Mascolo ら¹⁸⁾によると、トリアジン環と結合している $-\text{SCH}_3$ は酸化により $-\text{SOCH}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ に変換し、その後分解により $-\text{OH}$ に変化する。 $-\text{SOCH}_3$ への反応は速やかであるが、それ以外の反応は比較的ゆっくり進むと報告している。更に Mascolo ら¹⁹⁾は、プロメトリンに関しては $-\text{SCH}_3$ 、 $-\text{SOCH}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ の順に反応が進み、直接あるいは $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ を経て $-\text{OH}$ に変換することを示している。

3.1.7 チオノ (P=S) 型有機リン系農薬

有機リン系農薬は炭素骨格にリンが結合した有機リン酸エステル化合物で、除草剤、殺虫剤、殺菌剤として使用される。特に殺虫剤においては、害虫などの神経機能を阻害する¹¹⁾。有機リン系農薬のうちチオノ (P=S) 型を有する 18 種類は、塩素により速やかに変換し (A, B), イソフェンホス, プタミホス, アニロホ

ス及びエチルチオメトン は 15 分後には残存率が 0% (検出下限値以下) であった。小野寺ら²⁰⁾は P=S 型有機リン農薬からオキソ (P=O) 型を合成するために、P=S 型原体のメタノール溶液 ($5\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 1ml と、これに対して 5~10 倍モル量の次亜塩素酸ナトリウムを含むリン酸緩衝液 (pH6) 100ml を混合し、30 分反応させた。これに 1M 亜硫酸ナトリウム 1ml を加え、抽出操作後 GC により定量したところ、P=O への変換率が 60% 以上になったと報告している。この結果より、本研究においても P=O に変化したと考えられる。

3.1.8 オキソ (P=O) 型有機リン系農薬

オキソ (P=O) 型有機リン系農薬は、7 種類のうち 2 種類が分解されやすかった (A)。1 つは $-\text{SCH}_3$ を有するアセフェートで、もう 1 つは陰イオン系農薬であるグリホサートであった。グリホサート ($\text{CO}_2^- - \text{NH} - \text{PO}_3^{2-}$) は塩素により容易にグリシン ($\text{CO}_2^- - \text{NH}_2$) を生成するとされていることから²¹⁾、アミンと塩素の反応により N-P 間の結合が切れたものと考えられる。グリホサートと同様に陰イオン系農薬であるホセチルは、4 時間

Fig.1 Degradation of pesticides by chlorination according to their basic structures: A (residual $\leq 50\%$ in 15min), B (residual $\leq 50\%$ in 4hr), C (residual $\leq 50\%$ in 24hr), D (50% < residual $\leq 90\%$ in 24hr), and E (90% < residual in 24hr). *Pesticides were divided into 16 groups.

後までは 70%以上検出されたが、24 時間後には検出下限以下となった (C)。

3.1.9 オキソン体

有機リン系農薬の酸化体であるオキソン体について、標準品が入手でき、測定が可能であった 5 種類において実験を行った。4 種類は 101 種類の農薬、1 種類は 101 種類の農薬以外のオキソン体である。オキソン体 5 種類は塩素により非常に分解されにくく (D,E)、水中に長時間残存することが明らかになった。

3.1.10 その他の農薬

3.1.1~3.1.9 以外に分類した、アニリド系、ジニトロアニリン系、ジフェニルエーテル系、ピリジン系、フェノキシ系、及び有機塩素系農薬は、塩素添加から 24 時間経過してもほとんどが残存しており、塩素により非常に分解されにくいことが明らかになった (D,E)。

上記の分類に入らなかった、その他の農薬 14 種類のうち、6 種類が A,B に分類された。そのうち、キャプタン、テニクロール、プロプロフェジン及びイソプロチオランの 4 種類は、分子中に S (-S-あるいは複素環式における-S-) を含んでいた。S を含まないオキシン銅は、8-ヒドロキシキノリン 2 分子が銅 1 原子とキレートした化合物であるが、小島ら²²⁾は、塩素により 8-ヒドロキシキノリンの 5 位、7 位、5 及び 7 位に塩素原子が導入された 3 種の化合物を生成すると報告している。

3.2 101 種類の農薬全体

分子構造別に分類した結果を Fig.1 に示す。分子構造により速やかに分解される農薬、ほとんど分解されない農薬、もしくは両方を含む農薬に分かれており、構造から塩素分解性がある程度推定できると考えられる。奥村⁶⁾によると、分子構造別に農薬を分類した結果、チオカーバメート系は塩素により分解されやすく、カーバメート系、トリアジン系、有機リン系は分解されやすい農薬と分解されにくい農薬があり、ジニトロアニリン系、ジフェニルエーテル系、有機塩素系は分解されにくいと報告しており、これらは本研究における結果と一致していた。

次に S の構造により分類した結果を Fig.2 に示す。S を含む農薬は 46 種類中 38 種類が A と B に分類され、

Fig.2 Degradation of pesticides by chlorination according to sulfur structures: A (residual $\leq 50\%$ in 15min), B (residual $\leq 50\%$ in 4hr), C (residual $\leq 50\%$ in 24hr), D (50% < residual $\leq 90\%$ in 24hr), and E (90% < residual in 24hr). **Pesticides were divided according to their structures into 11 groups as follows: ① with SCH_3 , ② with SO_2 , ③ with $\text{C}=\text{S}$, ④ with $\text{P}=\text{S}$, ⑤ with S in five-membered ring, ⑥ with S in six-membered ring, ⑦ with S in heterocyclic ring, ⑧ with SO_2 in heterocyclic ring, ⑨ (except ①~⑧) with S, ⑩ with S (total of ①~⑨), and ⑪ without S.

分解されやすかった。特に $-\text{SCH}_3$ 、 $-\text{SO}_2$ 、 $\text{P}=\text{S}$ を含む農薬は全て A,B に分類された。一方、S を含まない農薬は、50 種類中 45 種類が D と E に分類され、分解されにくかった。そのうち A に分類された農薬は、4 種類中 2 種類がイオン系農薬であった。これらのことから、分子中の S の有無により塩素の分解性はある程度推定でき、特に $-\text{SCH}_3$ 、 $-\text{SO}_2$ 、 $\text{P}=\text{S}$ を含む農薬は分解されやすことが明らかになった。

3.3 有機リンおよびオキソン体の毒性

有機リン系農薬の神経毒性は、急性毒性であるアセチルコリンエステラーゼ (AChE) 活性阻害作用と遅発性毒性である神経毒エステラーゼ (NTE) 活性阻害作用に大別される^{23,24)}。急性毒性は有機リンによる AChE 阻害作用の結果、コリン作動性ニューロンのシナプス周辺に神経伝達物質であるアセチルコリン (ACh) が過剰に蓄積するために発現する²³⁾。さらに、遅発性毒性は、NTE の減少あるいは阻害が、多動性障害などの異常を引き起こすことが近年解明された²⁵⁾。その後の研究で、NTE はリゾレシチンを分解するリゾホスホリパーゼの一種の酵素であり、リゾレシチン分解が阻害されることによりリゾレシチンが局所的に蓄積し、神経に障害を与えることが明らかになった²⁶⁾。

有機リンは生体内でミクロソーム酸化酵素系によって酸化され、エポキシド型中間体を経てオキソン体 ($\text{P}=\text{O}$ 型) に変換される¹⁰⁾。小野寺ら²⁷⁾によると、オキソン体はもとの化合物に比べて強い阻害作用を持つことが知られているが、これは $\text{P}=\text{O}$ 型は $\text{P}=\text{S}$ 型に比較して $\text{P}+\sigma$ の求電子性が強く、コリンエステラーゼ (ChE) の活性中心と反応しやすいためであると報告している。一例として、Rompas ら²⁸⁾は、クルマエビ幼生における成長の 3 段階で原体とオキソン体の AChE の 50% 阻害濃度 (I_{50}) を測定し、 I_{50} の平均はフェニトロチオンで

195(μM), フェニトロチオンオキソンで 0.015(μM)であり, ダイアジノンで 1194(μM), ダイアジノンオキソンで 1.27(μM)であることを報告している。原体に対するオキソン体の I_{50} はフェニトロチオンで 1/13000, ダイアジノンで 1/900 であり, オキソン体の AChE 活性阻害が高いことを確認している。またマラソンの I_{50} は 2900(μM), マラオキソンでは 0.7(μM)であり¹⁰⁾, 原体に対するオキソン体の I_{50} は 1/4000 であった。

以上のことより, 農薬は原体として速やかに分解されても, 分解物や酸化物としてより毒性の高い物質に変化している可能性があることが示唆された。すなわち, 塩素により分解されにくい D,E は農薬原体に注意を要するが, 塩素により速やかに分解される A,B においては, 農薬原体よりも塩素の分解物や酸化物に注意が必要であると考えられる。

4. まとめ

本研究では, 浄水を対象とした監視農薬の選定手法を検討する目的で, 水質管理目標設定項目とされた 101 種類の農薬のうち, 96 種類及び 5 種類の酸化物について塩素分解実験を行い, 一定時間ごとに各農薬の残存率を示した。この残存率を基に, 塩素分解性が高い順に A~E の 5 段階に分類し, また, 農薬を共通となる分子構造別に分けた。その結果, $-\text{SCH}_3$, $-\text{SO}_2$, $\text{P}=\text{S}$ 等, S を含む農薬は分解されやすく, 46 種類のうち 38 種類が A と B に分類された。一方, S を含まない農薬は, 50 種類のうち 45 種類が D と E に分類された。このことから, 分子中の S の有無により, 浄水過程における農薬の分解性が大部分推測でき, 監視農薬を選定する指標の一つとして有効であると考えられた。

P=S 型有機リン系農薬は, 塩素により速やかに減少し, オキソン体 (P=O 型) に変化したと考えられるが, オキソン体は塩素により非常に分解されにくかった。すなわち, 塩素処理により P=S 型有機リン系農薬は見かけ上消失するが, その酸化物であるオキソン体は水中に長時間残存すると推測された。

有機リン系農薬の中で, ダイアジノン等の AChE 活性阻害は, 原体 (P=S 型) よりオキソン体 (P=O 型) で高いと報告されている。このため, 分解物や酸化物の毒性が高い農薬に関しては, 原体のみならず, 分解物や酸化物を監視することが不可欠であり, 浄水に対する水質管理を行う上では, 分解物の毒性も考慮に入れて, 監視対象物質を決定することの重要性が示唆された。

今後, 酸化物や酸化物の動態を把握し, 毒性や塩素分解性の評価していくことが必要である。

謝 辞

本研究は, 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部第三室長西村哲治先生, 久保田領志研究員, 国立保健医療科学院水道工学部小坂浩司研究員, 及び平成 13~15 年度に実施された「WHO 飲料水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質に関する研究」における農薬分科会の委員であった, 札幌市水道局, 八戸圏域水道企業団, 仙台市水道局, 新潟市水道局, 東京都水道局, 横浜市水道局, 神奈川県内広域水道企業団, 大阪市水道局, 奈良県水道局, 広島市水道局,

松山市公営企業局, 福岡県南広域水道企業団にご協力を頂いた。ここに謝意を表す。

(原稿受付 2004 年 11 月 22 日)

(原稿受理 2005 年 4 月 20 日)

参 考 文 献

- 1) 厚生科学審議会生活環境水道部門水質管理専門委員会 (2003) 水質基準の見直し等について, 1-10, 19-30, 89-90.
- 2) 筒井誠二 (2003) 水道水質基準見直しと改正水質基準, 資源環境対策, 39(11), 50-57.
- 3) 眞柄素基 (2004) 「WHO 飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質に関する研究」研究報告書, 平成 15 年度厚生労働科学研究費補助金がん予防等健康科学総合研究事業, 28-120, 161-168.
- 4) 相澤貴子 (2003) 水道水源における残留農薬の監視プライオリティーリストに関する研究, 第 54 回全国水道研究発表会講演集, 618-619.
- 5) 日本水道協会 (2003) 水道用語辞典 (第二版), 東京.
- 6) 奥村為男 (1992) 水中農薬の塩素およびオゾンによる分解について, 水環境学会誌, 15(1), 62-69.
- 7) 大戸幹也, 山本敦, 松永明信, 高柳信孝, 健名智子, 斉藤行雄, 水上英一 (1993) 塩素処理水中のゴルフ場使用農薬の分解, 環境科学, 3(1), 59-64.
- 8) Katz, E.L. (1986) Reactivity of Nitrogenous and Other Organic Compounds with Aqueous Chlorine, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 36, 715-722.
- 9) 森口泰男, 塩出貞光, 竹中勝信, 福島実, 藤田忠雄, 山口之彦 (1994) 水道水源における農薬の分析と実態, 水道協会雑誌, 63(1), 28-37.
- 10) 山本出 (1979) 農薬, pp.329-350, 467, 85, ソフトサイエンス社, 東京.
- 11) 本間慎 (1995) 農薬キーワード事典, pp.16-18, 合同出版, 東京.
- 12) Mascolo, G., Lopez, A., James, H., Fielding, M. (2001) By-products Formation during Degradation of Isoproturon in Aqueous Solution II Chlorination, *Wat. Res.*, 35(7), 1705-1713.
- 13) Miles, C.J., Oshiro, W.C. (1990) Degradation of Methomyl in Chlorinated Water, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, 535-540.
- 14) 山本忠 (1995) 有機化学, pp.117-119, 朝倉書店, 東京.
- 15) 高橋保雄, 森田昌敏 (1993) 水中におけるベンチオカブの分解, 水環境学会誌, 16(3), 190-201.
- 16) Magara, Y., Aizawa, T., Matsumoto, N., Souna, F. (1994) Degradation of Pesticides by Chlorination during Water Purification, *Wat. Sci. Tech.*, 30(7), 119-128.
- 17) Fairhead, A.P., Tech, B. (1994) The Effect of Chlorinated Water on the Pesticides Prometryn and Terbutryn, *J. I.WEM*, 8, 399-401.
- 18) Mascolo, G., Lopez, A., Passino, R., Ricco, G., Tiravanti, G. (1994) Degradation of Sulphur Containing S-Triazines during Water Chlorination, *Wat. Res.*, 28(12), 2499-2506.
- 19) Mascolo, G., Lopez, A., Foldenyi, R., Passino, R., Tirananti, G. (1995) Prometryne Oxidation by Sodium Hypochlorite in Aqueous Solution Kinetics Mechanism, *Environ. Sci. Technol.*, 29(12), 2987-2991.
- 20) 小野寺祐夫, 前田真, 斉藤晃英 (1995) チオノ (P=S) 型有機リン系農薬から誘導されるオキソ (P=O) 型有機リン化合物の変

- 異原性およびマススペクトルの特徴, 環境化学, 5(3), 617-624.
- 21) APHA, AWWA, WEP (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 20th Edition, 6-114~116, Washington, D.C.
- 22) 小島弘幸, 桂英二, 小川広, 金島弘恭 (1993) ゴルフ場使用農薬の生体影響に関する研究 (第1報) 殺菌剤オキシシン銅由来の塩素化合物のマウス免疫系に及ぼす影響, 北海道立衛生研究所報, 43, 65-67.
- 23) 紺野信弘 (2003) 有機リン系およびジチオカーバメート系化学物質の神経毒性, 日本衛生学雑誌, 57, 645-654
- 24) 加藤清治 (1995) 有機リン系化合物の遅発性神経毒性研究の現状, 産業衛生学雑誌, 37, 309-319.
- 25) Winrow, C.J., Hemming, M.L., Allen, D.M., Quistad, G.B., Casida J.E., Barlow, C. (2003) Loss of neuropathy target esterase in mice links organophosphate exposure to hyperactivity, *Nature Genetics*, 33(4), 477-485.
- 26) Quistad, G.B., Barlow, C., Winrow, C.J., Sparks, S.E., Casida, J.E. (2003) Evidence that mouse brain neuropathy target esterase is a lysophospholipase, *PNAS*, 100(13), 7983-7987.
- 27) 小野寺祐夫, 石倉俊治, 香川容子, 田中恵子 (1976) 塩素処理による水中有機物の化学変化P=S型有機リン系農薬からP=O型の生成, 衛生化学, 22(4), 196-205.
- 28) Rompas, R.M., Kobayashi, K., Oshima, Y., Imada, N., Mitsuyasu, Y. (1989) Relationship between Toxicity and Acetylcholinesterase Inhibition of Some Thiono- and Oxo-form Organophosphates in Tiger Shrimp Larvae at Different Stages, *Bull Jpn Soc Sci Fish*, 55(4), 669-673.